

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 8/26		7516－4K		
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
C 2 3 C 8/02		7516－4K		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L （全 10 頁）

(21)出願番号	特願平5－40234	(71)出願人	000126115 大同ほくさん株式会社 北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地
(22)出願日	平成5年(1993)3月1日	(72)発明者	田原 正昭 大阪府高槻市宮の川原5丁目35－4
		(72)発明者	仙北谷 春男 大阪府富田林市藤沢台1丁目3－306－404
		(72)発明者	北野 憲三 大阪府河内長野市小山田町1498－1
		(72)発明者	林田 忠司 大阪府堺市上野芝向ヶ丘町5－743
		(72)発明者	湊 輝男 和歌山県橋本市城山台3－38－2
		(74)代理人	弁理士 西藤 征彦

(54)【発明の名称】 ステンレス窒化品

(57)【要約】

【目的】 高い耐食性と高い表面硬度の双方を備えたステンレス窒化品を提供する。

【構成】 母材が、オーステナイト系ステンレスからなる。そして、その表層部の少なくとも一部が、下記の

(A) , (B) を備えた窒化硬化層で構成されている。

(A) 結晶質のクロム窒化物を含有していない。

(B) 母相であるオーステナイト相に2～12重量%のN原子が含有されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 母材が、オーステナイト系ステンレスからなり、表層部の少なくとも一部が、下記の(A)、(B)を備えた窒化硬化層で構成されていることを特徴とするステンレス窒化品。

(A) 結晶質のクロム窒化物を含有していない。

(B) 母相であるオーステナイト相に2~12重量%のN原子が含有されている。

【請求項2】 オーステナイト系ステンレスが、クロムを22重量%以上含有している請求項1記載のステンレス窒化品。

【請求項3】 オーステナイト系ステンレスが、モリブデンを1.5重量%以上含有している請求項1または2記載のステンレス窒化品。

【請求項4】 構成要素(B)のみが、下記のように制限されている請求項1記載のステンレス窒化品。

(B) 母相であるオーステナイト相に2~7重量%のN原子が含有されている。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、高度の耐食性と高い表面硬度の双方を備えたステンレス窒化品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ねじ等のオーステナイト系ステンレス製品は、高度の耐食性の他、靱性、加工性、耐熱性、非磁性等のすぐれた性質を持っており、各種の用途に用いられている。しかしながら、オーステナイト系ステンレス製品は上記のように優れた耐食性を備えており、錆びないという特性を有しているものの、焼入硬化性を備えていないため、高い表面剛性を要求される用途には不向きとなっている。

【0003】 ステンレス材としては、上記のようなオーステナイト系ステンレス材だけでなく、クロムを13~18重量% (以下%と略す) 含有するマルテンサイト系ステンレス材も利用されている。このマルテンサイト系ステンレス材は、焼入硬化は可能であるが、その耐食性はオーステナイト系ステンレス材に比べて大きく劣っている。したがって、耐食性を重視する用途には使用することができない。他方上記オーステナイト系ステンレス材は、表面剛性に欠けることから、その欠点を補うため、硬質クロムメッキ等を施すことが試みられているが、上記メッキ法では、メッキ皮膜の密着性が低いことから、実用上問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 最近では、ステンレス材に対する耐食性について注目されており、この耐食性を生かし、しかもその表面硬度を向上させて欲しいという要望も増えている。このため、本発明者らは、耐食性に富んだオーステナイト系ステンレス材 (クロム含量が

18%, ニッケル含量が8%の、18-8系のものが汎用されている) に対して、窒化処理を施し、表面に窒化硬化層を形成することによって、表面硬度を高めることを試みた。

【0005】 ところで、窒化処理の方法としては、塩浴窒化、イオン窒化およびガス窒化等の各種の方法があるが、これらの窒化方法では、窒化温度は通常550~570℃程度に設定され、低温でも480℃程度に設定されている。本発明者らは、このような窒化方法によって、オーステナイト系ステンレスねじを窒化処理した結果、いずれも、表面硬度は向上するものの、ステンレス材の特性である、耐食性が損なわれ、発錆し易くなるという欠点が生じた。

【0006】 この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高い耐食性と高い表面硬度の双方を備えたステンレス窒化品の提供をその目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明のステンレス窒化品は、母材が、オーステナイト系ステンレスからなり、表層部の少なくとも一部が、下記の(A)、(B)を備えた窒化硬化層で構成されているという構成をとる。

(A) 結晶質のクロム窒化物をほとんど含有していない。

(B) 母相であるオーステナイト相に2~12重量% (以下「%」と略す) のN原子が含有されている。

【0008】

【作用】 本発明者らは、先に述べた窒化処理によって耐食性の劣化が生ずる原因を突き止めるため一連の研究を行った。その結果、上記耐食性の劣化は、形成された窒化層中に結晶クロム窒化物(CrN)が析出生成することにより、母相(オーステナイト相)中の固溶クロム(Cr)濃度が大幅に低下し、ステンレス本来の耐食性保持機能を果たすべき不働態皮膜の形成に必要不可欠な活性Crが殆ど無くなってしまいうことに起因することを突き止めた。そして、さらに研究を重ねた結果、上記オーステナイト系ステンレス材に対する窒化処理をかなりの低温(前記従来の窒化法の窒化温度である480~580℃の温度領域より100~200℃下げた温度領域)で行うと、結晶クロム窒化物(CrN)や、鉄窒化物を析出生成させることなく、窒素原子がオーステナイト系ステンレスの母相(γ相)中に浸透し、その浸透量(含有量)を2~12%の範囲内に規制すると、耐食性の劣化も生じず、しかも上記窒素原子の浸透によって、表面硬度の高い窒化硬化層が形成されることを見出し、この発明に到達した。この場合、上記窒素原子は、γ相中に単に浸透するだけの状態であり、それによって格子歪は形成するが、結晶クロム窒化物等の析出生成までには至らないものと考えられる。そして、上記窒素原子の含有量が上限を越えると、浸透窒素原子とクロムとによ

って、結晶クロム窒化物が生成してしまい、耐食性の低下が生起する。また、上記範囲を下回ると、表面硬度の高い窒化硬化層の生成が不十分となる。

【0009】このように、この発明のステンレス窒化品が、結晶質のクロム窒化物をほとんど含有していないことは、X線回折法によって確認することができ、また、オーステナイト層中に含有されている窒素原子の量は、エスカ (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) または EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) によって確認することができる。ここで、結晶質のクロム窒化物をほとんど含有していないとは、結晶質のクロム窒化物の含有量が微量 (数%) 以下であることをいう。

【0010】つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0011】この発明のステンレス窒化品は、オーステナイト系ステンレス材を原料とし、そのまま窒化処理するか、もしくはそれを所定の形状に成形した後、その成形品に対して窒化処理することによって得られる。上記オーステナイト系ステンレス材としては、先に述べたような18-8系オーステナイト系ステンレス材を基本とし、耐食性、加工硬化性、耐熱性、切削性、非磁性等の要求特性に応じ、元素、成分量を適宜変更させたオーステナイト系ステンレス材があげられる。また、クロムを22%以上含有するCr-Ni-Mo系オーステナイト系ステンレス材も対象となる。さらに、クロムが22%未満でも、モリブデン (Mo) を1.5%以上含有するオーステナイト系ステンレス材もこの発明の対象となる。

【0012】上記のようなオーステナイト系ステンレス材ないし、その成形品 (これらを「ステンレス品」という) に対して施す窒化処理は、つぎのようにして行われる。すなわち、上記ステンレス品に対し、窒化処理に先立って、窒化の際のN原子の浸透の容易化を図るため、フッ化処理をする。このフッ化処理に用いるフッ素系ガスとしては、 NF_3 、 BF_3 、 CF_4 、 HF 、 SF_6 、 C_2F_6 、 WF_6 、 CHF_3 、 SiF_4 等からなるフッ素化合物ガスがあげられ、単独でもしくは併せて使用される。また、これら以外に分子内にフッ素を含む他のフッ素化合物ガスもフッ素系ガスとして用いることができる。このようなフッ素系ガスは、そのみで用いることもできるが、通常は、 N_2 ガスとの不活性ガスで希釈されて使用される。このような希釈されたガスにおけるフッ素系ガスの濃度は、例えば10000~100000 ppmであり、好ましくは20000~70000 ppm、より好ましくは、30000~50000 ppmである。この種のフッ素系ガスとして最も実用性を備えているのは NF_3 である。 NF_3 は常温でガス状であり化学的安定性が高く取り扱い性が容易である。

【0013】フッ化処理は、上記濃度のフッ素系ガス雰

囲気を作り、この雰囲気下に、上記ステンレス品を入れ加熱状態で保持することにより行う。この場合の加熱は、上記ステンレス品自体を300~550℃の温度に昇温させることによって行われる。このようなフッ素系ガス雰囲気中でのステンレス品の保持時間は、その形状寸法等によって適当な時間が選択される。通常は、十数分~数十分の範囲内に設定される。このフッ化処理により、N原子がステンレス品の表面層に浸透しやすくなる。この理由については、現段階では十分に明らかではないが、およそつぎのように考えられる。すなわち、上記ステンレス品の表面には、窒化作用を奏するN原子の浸透拡散を阻害する不働態皮膜が形成されている。このため、従来は不働態皮膜 (酸化皮膜) の存在により、窒化処理の際の温度をかなり高くしないと窒素原子が浸透しなかったものであり、その結果、表面硬化層中に結晶クロム窒化物が析出生成することとなった。ところが、この発明では、窒化処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でフッ化処理をする。このように表面に不働態皮膜が形成されたステンレス品を上記のようなフッ素系ガス雰囲気下において加熱状態で保持すると、上記不働態皮膜がフッ化膜に変換する。このフッ化膜は不働態皮膜に比べてN原子の浸透が容易であることから、上記ステンレス品の表面は、フッ化処理によってN原子の浸透の容易な表面状態に形成される。したがって、このようなN原子の浸透の容易な表面状態となっているステンレス品を、つぎに示すように窒化雰囲気下において加熱状態で保持すると、窒化ガス中の「N」原子がステンレス品の表面層に一定の深さで均一に浸透するため、深く均一な窒化硬化層が形成されと考えられる。

【0014】窒化処理は、上記のように、フッ化処理によりN原子の浸透し易い状態となっているステンレス品を窒化雰囲気下において加熱状態で保持して窒化処理することにより行われる。この場合、窒化雰囲気下をつくる窒化ガスとしては、 NH_3 のみからなる単体ガス、または炭素源を有するガス (例えばRXガス) と NH_3 との混合ガス (例えば NH_3 とCOと CO_2 との混合ガス) が用いられる。通常は、上記単体ガスまたは混合ガスに N_2 等の不活性ガスを混合して使用される。場合によっては、これらのガスに H_2 ガスを混合して使用することも行われる。このような窒化雰囲気下において、フッ化処理のなされたステンレス品が加熱状態で保持される。この場合、加熱温度は、従来の窒化処理のそれよりも大幅に低い温度の450℃以下の温度に設定される。特に好ましいのは380~420℃の範囲内である。すなわち、上記温度が450℃を超えると、結晶CrNが窒化硬化層中に生成して母相中の活性Cr濃度が低下し、ステンレス自体の有する耐食性が損なわれるからである。特に、420℃以下の温度で窒化処理することにより、母材となるオーステナイト系ステンレス自身の有する耐食性と同程度の耐食性を保持でき、しかも硬度の

大きな窒化硬化層がステンレス品の表面に形成されることがとなるため、このような温度域に設定することが好ましい。なお、370℃以下の窒化処理温度では、24時間窒化処理しても窒化硬化層が深さ10μm以下に生成するに過ぎず、工業的価値に乏しいことから余り実用的ではない。そして、上記窒化処理時間は、通常10～20時間に設定される。

【0015】このような窒化処理により、上記ステンレス品の表面層が緻密で均一な、厚み20～40μm程度の窒化硬化層（全体が一層からなる）に形成される。上記窒化処理によれば、オーステナイト系ステンレス品に、窒化処理後の寸法変形や面荒れがほとんど生じない。すなわち、従来の窒化処理では、結晶クロム窒化物が析出生成すること等によって、ステンレス品の外形が膨張して、寸法変化が生じたり、また、面粗度が悪くなるという欠点が生じ、最終加工仕上げに多大のコストを有するうえ、その技術を精密機械に応用することが困難である。これに対し、この発明の窒化硬化層は、結晶クロム窒化物をほとんど含有していず、緻密な組織からなっていることから、寸法変化や面粗度の悪化が生じず、最終仕上げ加工をする必要がなくなる。

【0016】この窒化硬化層には、結晶クロム窒化物が含有されていず、かつ、母相であるオーステナイト相（γ相）に2～12%の「N」原子が含有されている。このため、窒化処理済のステンレス品（ステンレス窒化品）は、窒化硬化前のオーステナイト系ステンレス材とほぼ同程度の耐食性を備え、しかも、上記窒化硬化層の存在により、表面硬度が大幅に向上している。このような窒化処理済のステンレス品の耐食性は、ステンレス品の加工硬度が低い程、もしくは、窒化前の表面状態が精密研磨状態であるほど高い。また、材質的には、SUS310（クロム25%、ニッケル20%）のようにクロム含有量が高いほど耐食性が良い。また、18-8系オーステナイト系ステンレス材については、モリブデンを含むほど良好となる。そして、上記のようにして得られたステンレス窒化品は、窒化前のオーステナイト系ステンレス材と同程度の優れた耐食性を有しているうえ、表面硬度も大幅に向上しており、しかも、非磁性になっている。すなわち、従来の窒化処理によれば、結晶クロム窒化物が析出生成することによって、オーステナイト系ステンレス材自体の有する非磁性性が損なわれ、窒化硬化層が磁性を帯びるようになるのであるが、この発明のステンレス窒化品では、窒化硬化層に結晶質のクロム窒化物をほとんど含有していないことから、非磁性を保ったままになる。したがって、非磁性が要求される用途、例えばコンピュータ関連製品用途に最適となる。

【0017】なお、上記窒化処理を終えたステンレス品に対し、HNO₃を含む強混酸処理を施してもよい。この処理によって、窒化を終えたステンレス品の表面に付着している酸化スケールが除去されると同時に、硝酸の

作用によって、場合によって、ステンレス窒化品の表面に、固溶クロムに起因する不働態皮膜（酸化皮膜）が早期に厚めに形成されるようになり、酸化皮膜の強化が可能となる。より詳しく述べると、前記窒化処理によって、場合によって、ステンレス窒化品の表面部分に酸化スケールが生ずることがあり、この酸化スケールは発錆の原因となりやすいため、窒化硬化層の耐食性は、酸化スケールの存在によって低下する。したがって、上記のような強混酸処理を施すことによって酸化スケールが除去でき、耐食性の低下が防止される。また、オーステナイト系ステンレス材の耐食性は、母相中の固溶クロムに基づく不働態皮膜（酸化皮膜）の生成に起因するものであるが、上記のような強混酸処理によって不働態皮膜の早期生成および強化が行われ、耐食性の向上がみられるようになる。このような強混酸としては、HNO₃-HFからなる混酸、HNO₃-HClからなる混酸等のHNO₃を含む混酸が用いられる。これら強混酸におけるHNO₃の濃度は、10～20%、HFの濃度は、1～10%、HClの濃度は、5～25%の範囲に設定される。強混酸の残部は水となる。そして、上記処理は、強混酸の液温を、20～50℃に制御し、20～60分間、上記強混酸液にステンレス窒化品を浸漬することによって行われる。このような強混酸処理を行うと、全窒化硬化層の20～30%をしめる最表面層が除去されることとなるが、残された部分の表面硬度は依然として高いことから、充分な剛性が維持される。この場合、残存する窒化硬化層は、最表面層の上記除去により完全な非磁性となる。すなわち、窒化硬化層の最表面層は、場合によって、多少磁性を帯びることもあるが、そのような場合でも、上記強混酸処理によって磁性を帯びた最表面層が除去されるようになることから、強混酸処理済のステンレス窒化品は、オーステナイト系ステンレス材（母材）と同等の透磁率を示すようになる。また、上記最表面層部分には、窒素原子の浸透量が多く、この窒素原子の浸透量の多さに基づき、上記最表面層部分は、他の部分より多少錆びやすくなっているのであるが、最表面層部分の除去により、その下側の、比較的窒素原子の浸透量の少ない層（N原子2～5%）が表面層を形成するようになる。この層は、上記最表面層部分よりは、硬度が多少低いもののなお充分な硬度を有しており、しかも、より錆びにくいという特性を有する。したがって、充分な表面硬度を有し、かつ完全防錆性を要求される用途に最適となる。

【0018】

【発明の効果】以上のように、この発明のステンレス窒化品は、表面層を構成する窒化硬化層に、結晶クロム窒化物をほとんど含有していないため、窒化硬化層に結晶クロム窒化物を含むステンレス窒化品にくらべ、オーステナイト相（母相）中の固溶クロムが結晶クロム窒化物の析出生成によって消費されていない。したがって、母

相の結晶クロムの作用によって生ずる不働態皮膜（酸化皮膜）が十分に生成し、それによって上記母相と同等の優れた耐食性を有するようになる。また、窒化硬化層に粗大な結晶クロム窒化物が析出生成していないことから、上記結晶クロム窒化物の析出生成に基づく、ステンレス窒化品の寸法変化や面粗度の悪化が生じない。その結果、窒化処理後に、最終仕上げ加工を行う必要がない。そして、この発明のステンレス窒化品は、表面層の母相中に2～12%のN原子が浸透含有されていることによって、表面硬度が高くなり、結晶クロム窒化物からなる窒化硬化層によって形成されるものとほぼ同等の高い表面硬度を備えるようになる。

【0019】 つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0020】

【実施例1】 SUS304板片（クロム18%、ニッケル8%）と、SUS316板片（クロム18%、ニッケル12%、モリブデン2%、芯部硬度Hv=310）と、SUS310板片（クロム25%、ニッケル20%、芯部硬度Hv=370）の3種類の試験品（研磨仕上品）を準備した。ついで、これらをマッフル炉に入れて炉内を十分に真空パージした後、410℃に昇温させた。そして、その状態でフッ素系ガス（NF₃ 10vol%+N₂ 90vol%）を入れて炉内を大気圧の状態にし、その状態で15分間保持しフッ化処理した。つぎに、上記フッ素系ガスを炉から排出した後、窒化ガス（NH₃ 25vol%+N₂ 60vol%+CO 5vol%+CO₂ 5vol%）を導入し、炉内を410℃に保ったまま24時間保持し窒化処理して取り出した。

【0021】 このようにして、窒化処理された上記各試験品（SUS304板片、SUS316板片、SUS310板片）について表面硬度を測定したところ、SUS304板片でHv=880、SUS316板片でHv=1050、SUS310板片でHv=1120であった。また、硬化層深さはそれぞれ、SUS304板片で18μm、SUS316板片で20μm、SUS310板片で18μmであった。

【0022】

【実施例2】 実施例1において、窒化処理の温度を440℃に変えるとともに、処理時間を12時間に変更し

た。それ以外は実施例1と同様に行った。得られた窒化品について、同様の測定を行ったところ、表面硬度は3者ともHv=1100以上で窒化硬化層の厚みはそれぞれ、SUS304板片が23μm、SUS316板片が25μm、SUS310板片が20μmであった。

【実施例3】 実施例1において、窒化処理の温度を380℃に変えるとともに、処理時間を15時間に変更した。それ以外は実施例1と同様に行った。得られた窒化品について、同様の測定を行ったところ、表面硬度は3者ともHv=950以上で窒化硬化層の厚みはそれぞれ、SUS304板片が15μm、SUS316板片が15μm、SUS310板片が12μmであった。

【0023】

【比較例】 実施例1で用いた3種類の板片を対象とし、いずれも400℃でフッ化処理をしたのち、実施例1で用いたと同様の窒化ガスを用い、実施例1で用いたと同様の炉に入れ、550℃で5時間窒化処理して取り出した。表面硬度はそれぞれ、順に、Hv=1280、Hv=1280、Hv=1300であり、硬化層深さは30～35μmであった。

【0024】 つぎに、上記実施例1～3で得られた試験品を40℃の5%HF-18%HNO₃の強混酸溶液に60分間浸漬したのち、取出して調べたところ、各試験品の窒化硬化層の最表面層（3～6μm）が除去されていた。また、比較例についても、同様に処理したところ、窒化硬化層の全体が消失除去されていた。

【0025】 つぎに、以上の実施例1～3および比較例で得られた試験品およびそれを強混酸溶液で処理したものの表面硬度および窒化硬化層の最表面のN原子の含有量を求め、下記の表1にまとめて示した。表1中、酸処理有は、強混酸処理を施したものを示し、酸処理無は、窒化を終えた段階のものを示す。また、N原子の含有量は、上記各試料をEPMA線分析に供し、得られたチャートから求めた。耐食性は、JIS2371に基づく塩水噴霧試験（SST試験）に供し、発錆迄の時間を求めた。また、結晶質クロムの存在の有無は、各試料をX線回折試験に供し、得られたチャートから判断した。

【0026】

【表1】

	窒化 温度 (°C)	酸 処 理	SUS316 (芯部硬度: Hv310)				SUS310 (芯部硬度: Hv370)				SUS304 (芯部硬度: Hv180)			
			表面硬度 (Hv)	N含有量 (重量%)	結晶クロ ムの有無	耐食性 (SST)	表面硬度 (Hv)	N含有量 (重量%)	結晶クロ ムの有無	耐食性 (SST)	表面硬度 (Hv)	N含有量 (重量%)	結晶クロ ムの有無	耐食性 (SST)
1	410	無	1050	7.6	無	1800 h以上	1120	10.5	無	1800 h以上	1020	7.4	無	1800 h以上
		有	820	2.8	無	同上	930	5.3	無	同上	650	2.5	無	同上
2	440	無	1180	9.0	無	48h	1210	11.8	無	48 h以上	1020	8.5	無	48h
		有	860	5.8	無	1800 h以上	920	7.2	無	1800 h以上	720	4.6	無	1800 h以上
3	380	無	970	3.7	無	同上	960	5.9	無	同上	980	3.5	無	同上
		有	680	1.8	無	同上	680	3.2	無	同上	600	1.8	無	同上
比較例	550	無	1280	12.8	有	2h	1300	15.6	有	2h	1240	12.6	有	2h
		有	330	0.5 以下	無	1800 h以上	390	0.5	無	1800 h以上	180	0.5 以下	無	1800 h以上

【0027】上記の表から下記のことがわかる。

① 実施例2のSUS310酸処理有と、比較例のSUS316酸処理無との対比から明らかなように、窒化硬化層中に結晶クロム窒化物がなく、かつN原子濃度が、12%以内であれば耐食性は実用化できる程度に得られ

50

るが、12%を境にし、これを超えると、結晶クロム窒化物の析出がみられるようになり耐食性が大幅に低下する。逆に、実施例3のSUS316酸処理有から明らかなように、N原子濃度が、2%を下回ると、表面硬度が通常、Hv700以下となり、表面剛性が不十分とな

る。

② 実施例1～3と比較例との対比から明らかなように、窒化温度が高くなる程、窒化硬化層中のN原子の濃度(含有量)が多くなる。

③ 強混酸処理すると、窒化硬化層中の最表面層部(N原子の濃度最大)が溶解除去され、その下の層が現れるため、N原子濃度および表面硬度が下がる。

④ 窒化硬化層中のN原子濃度は、SUS316よりもSUS310の方が高いことから、窒化に際しては、母材中のCr濃度に比例して、N原子の濃度が高くなる。

⑤ 比較例は、窒化硬化層の全体にわたって結晶クロム窒化物が析出して耐食性に欠けることから、強混酸処理によって、耐食性に欠ける窒化硬化層の全体が消失し、母材が露呈している。

【0028】なお、上記EPMA線分析の結果を、実施例1(SUS316酸処理無)と比較例(SUS316酸処理無)とを代表させて第1図(実施例1)および第2図(比較例)に示した。第1図と第2図のN原子の濃度曲線から明らかなように、実施例1(SUS316)では、窒化硬化層の最表面層のN原子の濃度(含有量)は、7.6重量%であるのに対し、比較例(SUS316)では、12.8重量%と著しく高くなっている。なお、上記EPMAのN原子濃度は、基準検量線を用いて測定したものである。

【0029】また、X線回折試験の結果を、上記実施例1および比較例(いずれもSUS316酸処理無)とを代表させて第3図(実施例1)および第4図(比較例)に示した。これらの図において、曲線(イ)が実施例1のX線回折曲線、曲線(ロ)が窒化処理をしていないSUS316(SUS316生材)のX線回折曲線、曲線(ハ)が比較例のX線回折曲線である。第3図において、 γ_n は、窒化によって窒素原子が含有された γ 相(母相)を示す。曲線(イ)と曲線(ロ)との対比から、曲線(イ)の γ_n (母相)が、それに対応する曲線(ハ)の γ -Fe相(母相)よりも左(低角度側)にずれ、格子常数が大きくなっていて、格子歪の発生がみられ、これが実施例品の表面硬度の向上原因であることがうかがえる。他方、比較例の曲線(ハ)では、CrNのような結晶クロム窒化物のピークが多数みられ、これが、窒化硬化層の耐食性を低減させていることがうかがえる。

【0030】また、上記のようにして得られた実施例1および比較例(いずれもSUS316酸処理無)につい

て、電気化学的腐食性を調べるために、アノード分極試験(JIS G 0579に準ずる)に供した。その結果を図5に示す。図5から、不働態領域近傍(破線X)での不働態保持電流密度レベルのオーダーを比較すると、実施例1(曲線A)は窒化処理していないSUS316母材(曲線B)と比べてあまり劣化していないことがわかる。これに対して比較例(曲線C)は、SUS316母材(曲線B)と比べて3桁以上の差を有し、窒化処理によって耐食性が著しく劣化していることがわかる。

【0031】

【実施例4】SUS304(クロム18%, ニッケル9%), SUS316(クロム18%, ニッケル12%, モリブデン2.5%), SUS310(クロム25%, ニッケル20%)の各線材より冷鍛成形加工したソケットスクリュー(M6)並びにSUS309(クロム22%, ニッケル12%)の加工硬化材を対象とし、実施例1と同様の手順、条件でフッ化処理、窒化処理した。得られた窒化品は、表面硬度がいずれもHv=1100~1150であり、窒化硬化層の深さは全体にわたって18~20 μ mであった。つぎに、これらをショットブラストに供し、表面に付着していた酸化スケールを除去してSST試験に供した。発錆は、いずれも72時間以内で生じた。

【0032】つぎにこれらの試験品を、20%HCl-13%HNO₃の強混酸溶液に、液温45℃で60分浸漬し、その後、硬度を測定したところ、いずれも、表面硬度Hv=850~900であり、窒化硬化層の厚みは、強混酸によって浸され5~8 μ m減少し12~15 μ mとなっていた。ついで、上記酸処理済の試験品をSST試験に供した結果、腐食性が向上しており、1800時間を越えても全く発錆しなかった。

【0033】

【実施例5】N原子を製鋼プロセスで微量添加した非磁性ステンレス棒(クロム18%, ニッケル12%, Mn1.5%)およびSUS316棒を対象とし、実施例1と同様の手順、条件でフッ化処理、窒化処理した。つぎに、得られた窒化品を、10%HF-15%HNO₃の強混酸液に、液温40℃で30分間浸漬して取り出した。

【0034】つぎに、これらについて、それぞれ透磁率(μ)を測定したところ、下記の通りであり、いずれも窒化によって磁性を帯びていないことがわかる。

	非磁性ステンレス鋼板		SUS316板材	
	透磁率 (μ)	表面硬度 (Hv)	透磁率 (μ)	表面硬度 (Hv)
窒化前	1.001	480	1.002	240
窒化後	1.015	1210	1.050	1120
酸洗浄後	1.001	990	1.002	920

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例品に対するEPMA線分析曲線図である。

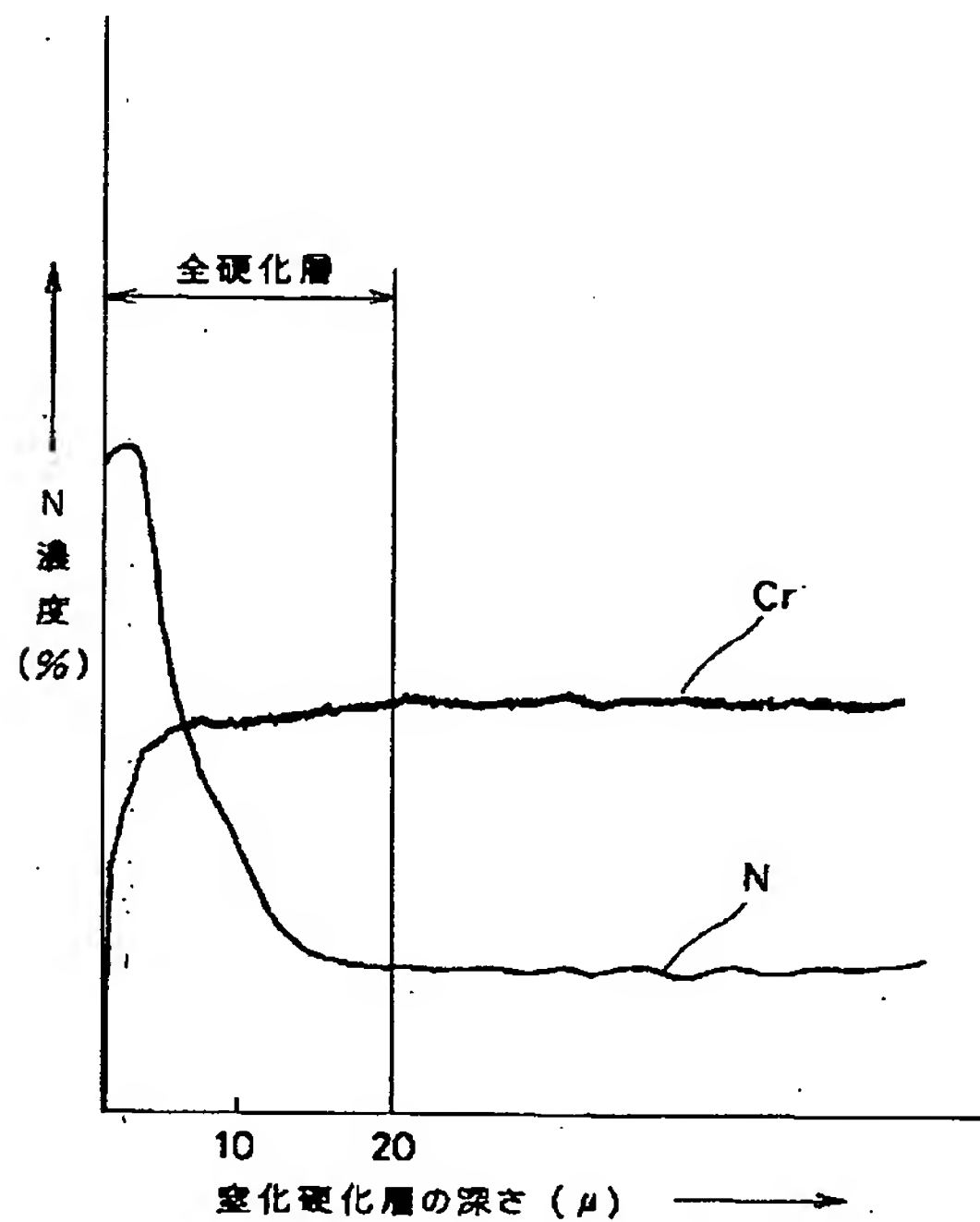
【図2】比較例品に対するEPMA線分析曲線図である。

【図3】実施例品に対するX線回折曲線図である。

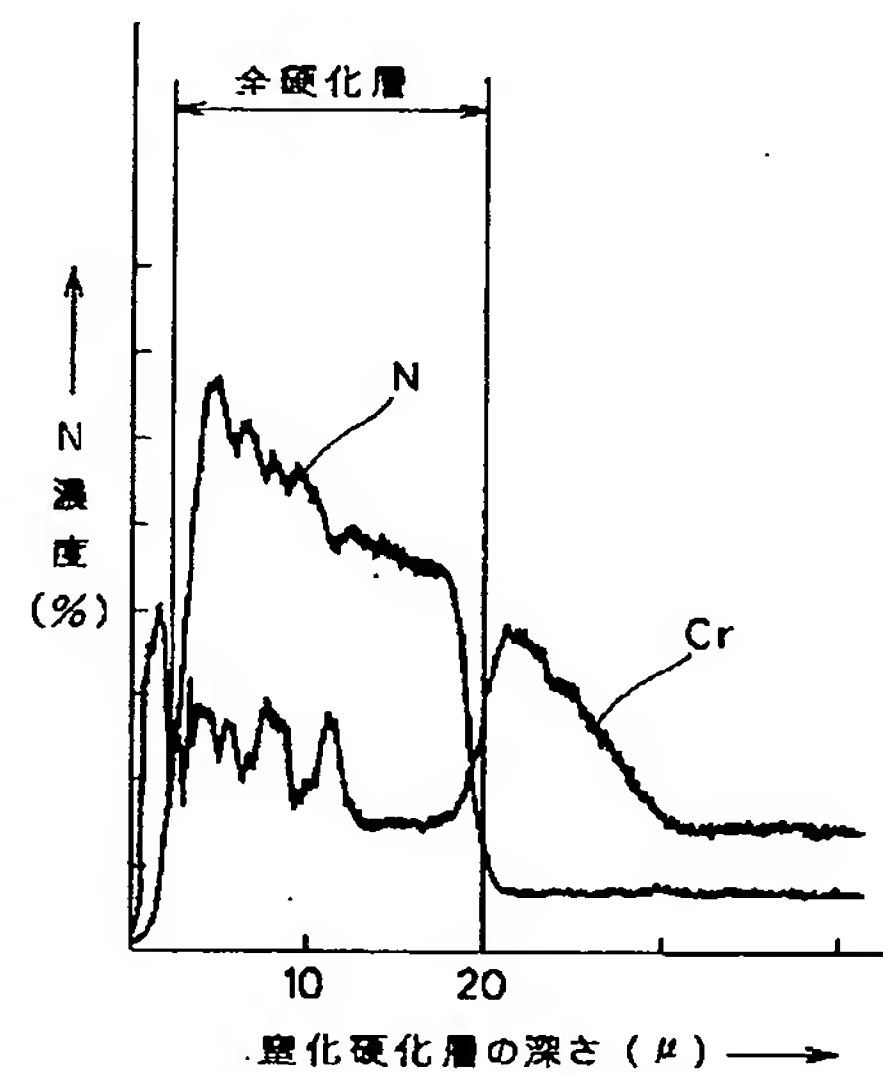
【図4】比較例品に対するX線回折曲線図である。

【図5】実施例品および比較例品に対する電流密度-電圧曲線図である。

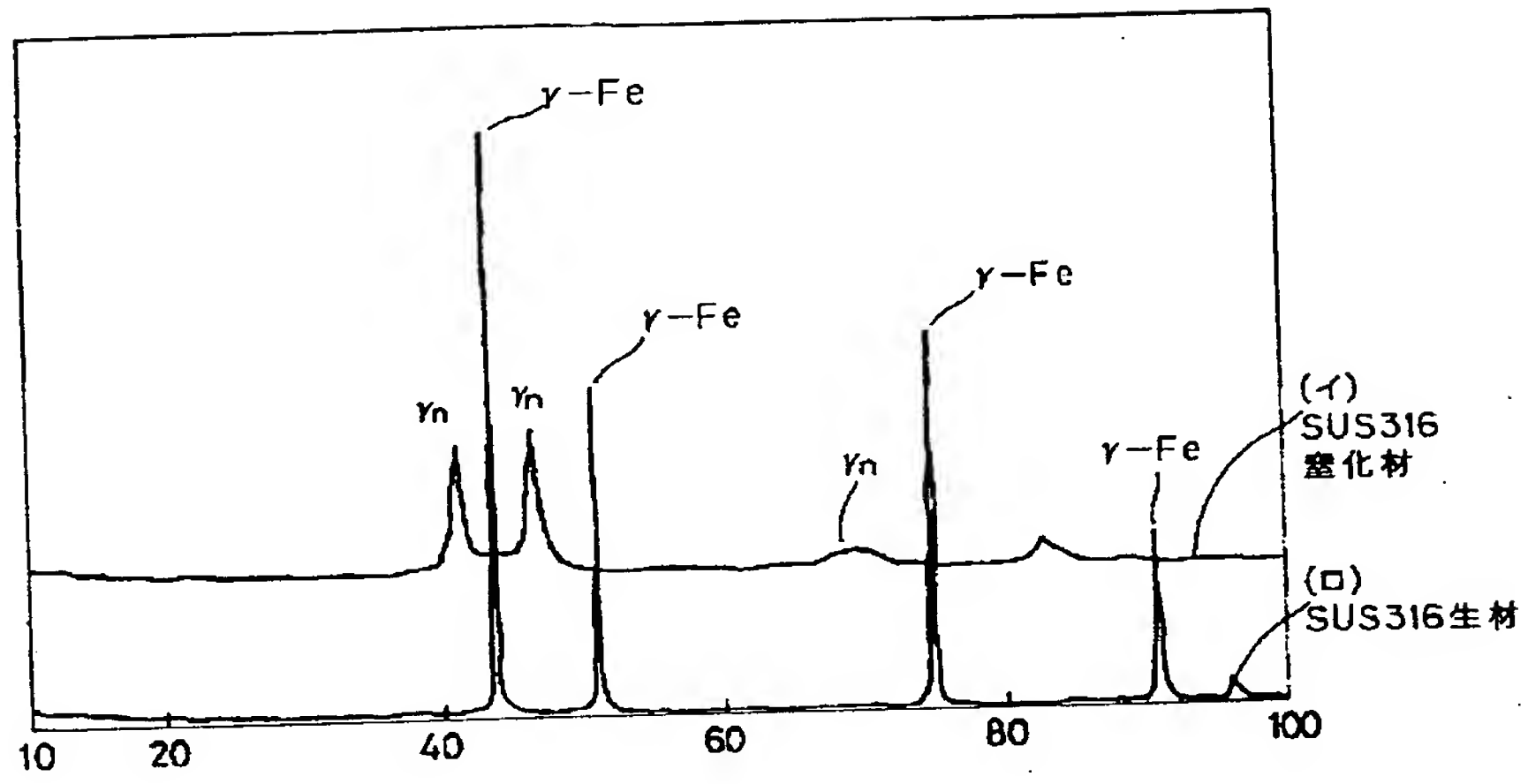
【図1】



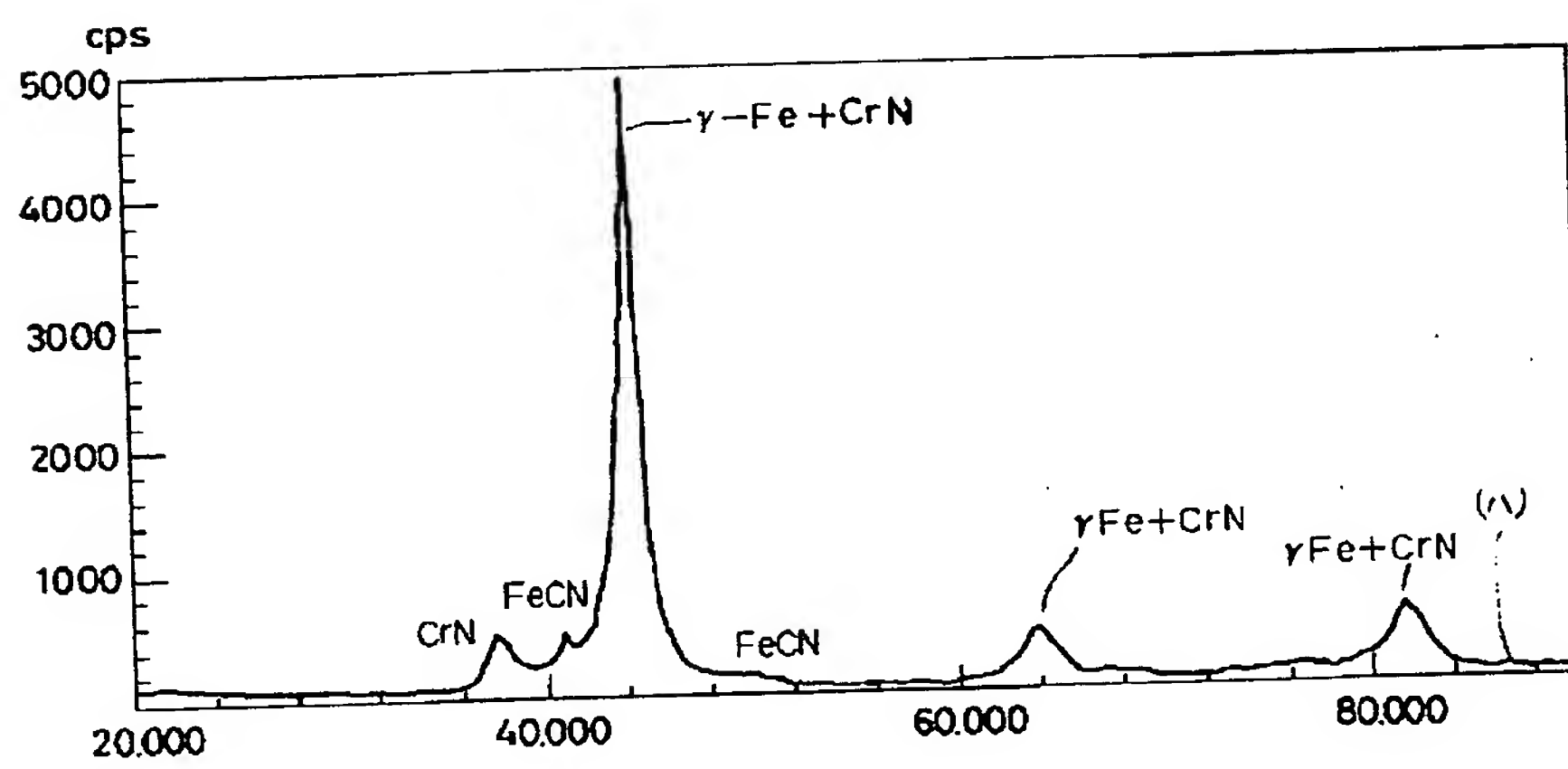
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

